

# Гидратация портландцемента

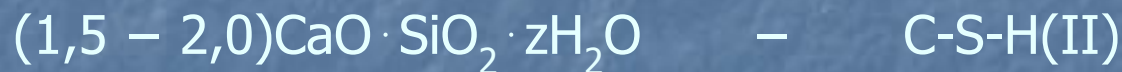
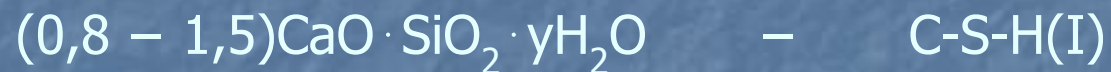
# Основные минералы и компоненты портландцемента

- алит – твердый раствор  $C_3S$  с примесями  $MgO$ ,  $Al_2O_3$
- белит – твердый раствор на основе  $C_2S$
- трехкальциевый алюминат  $C_3A$
- четырехкальциевый алюмоферрит  $C_4AF$
- двуводный гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- свободные  $CaO$  и  $MgO$
- легко растворимые щелочи  $K_2O$  и  $Na_2O$

# Гидратация $C_3S$

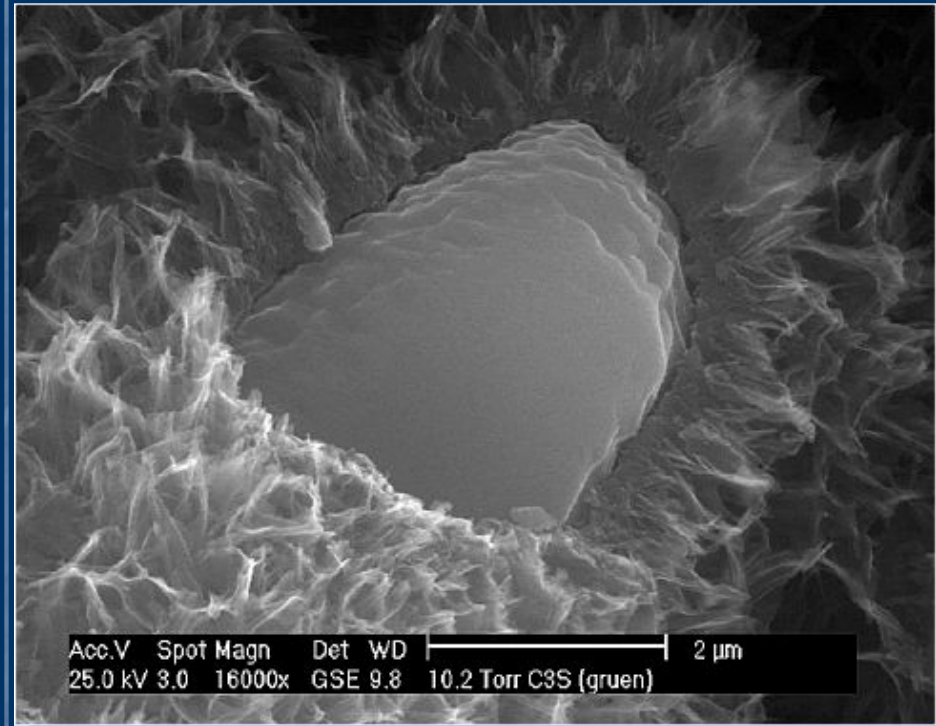
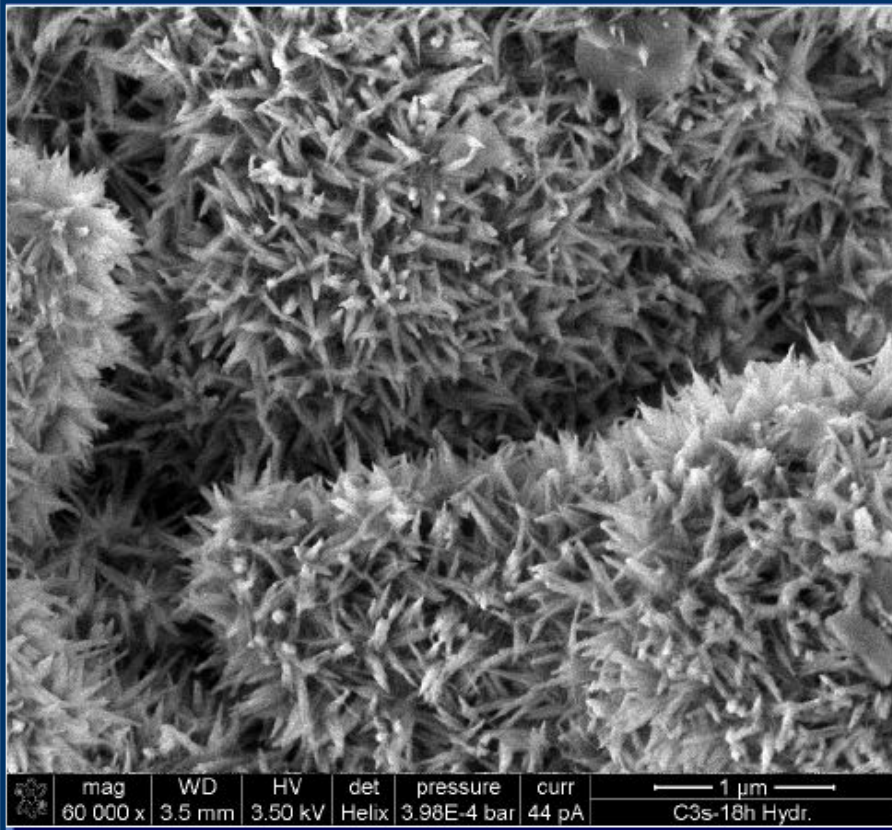
- 1 этап:  $3CaO \cdot SiO_2 + xH_2O \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$
- 2 этап:  $3CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow (0,8 - 1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O + (1,5 - 2,2)Ca(OH)_2 + (x - y)H_2O$
- 3 этап:  $(0,8 - 1,5)CaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O + (0 - 1,2) Ca(OH)_2 \rightarrow (1,5 - 2,0)CaO \cdot SiO_2 \cdot zH_2O$

Плохо закристаллизованные ГСК в цементном камне:



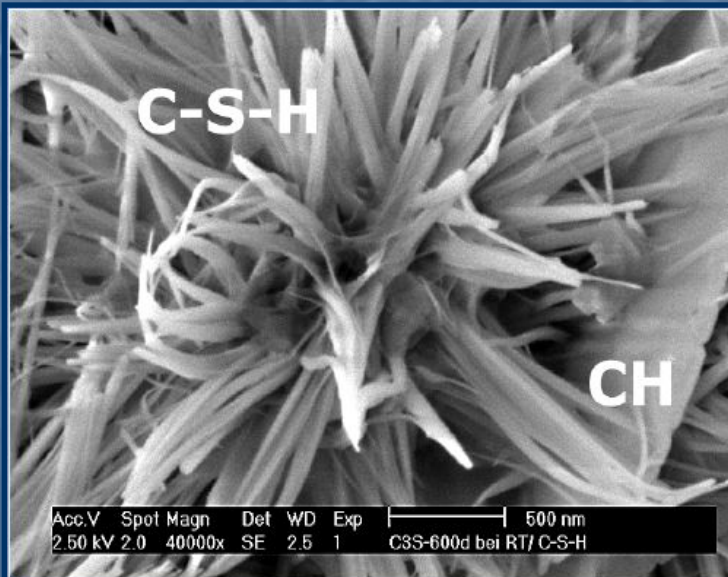
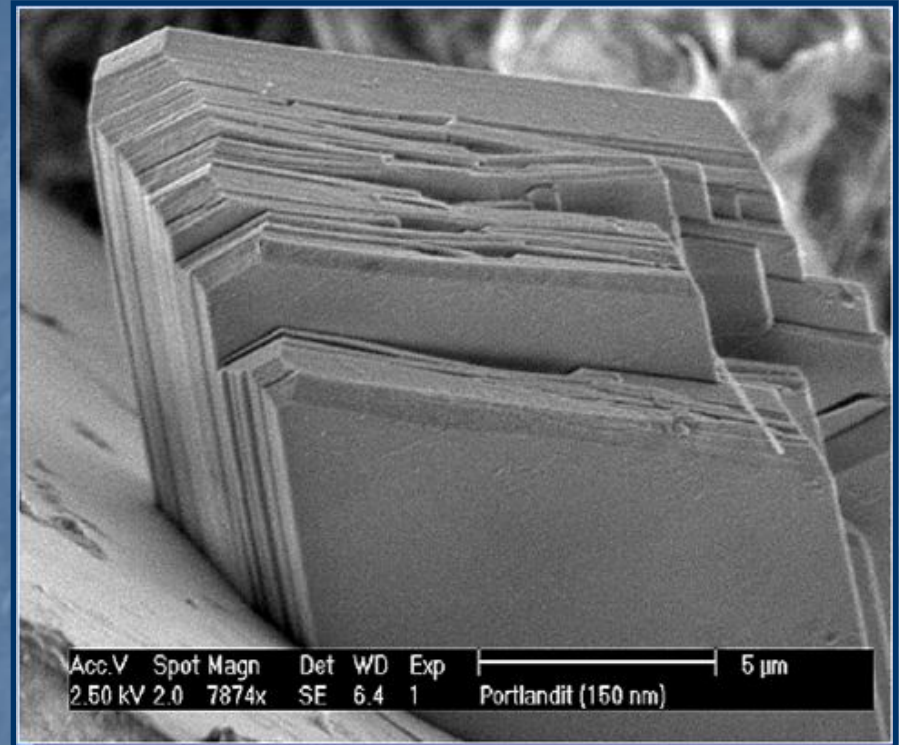
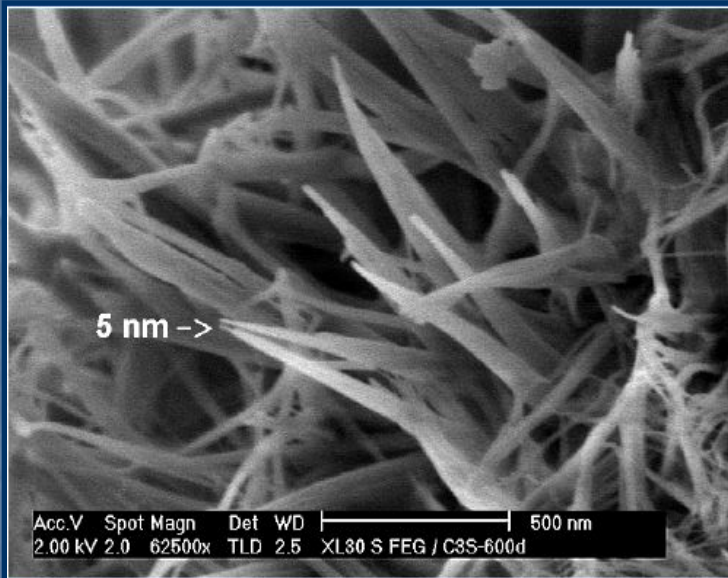
# Гидратация $C_3S$

- Морфология ГСК



Размер кристаллов ГСК – менее 1 – 2 мкм;  
 $S_{уд.}$  кристаллов ГСК – 300 – 350 м<sup>2</sup>/г

# Гидратация $C_3S$



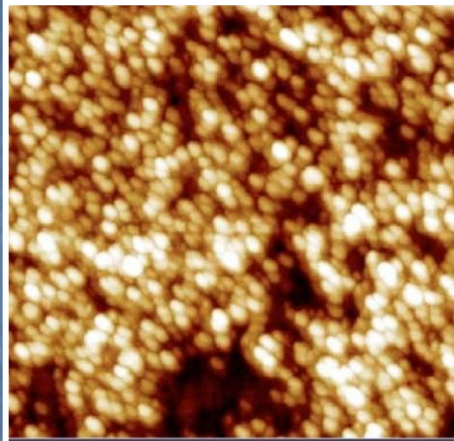
Размер кристаллов  $Ca(OH)_2$  – 15 – 25 мкм;

Степень гидратации  $C_3S$ :

1 сутки – 25 – 35 %  
28 суток – 75 – 85 %

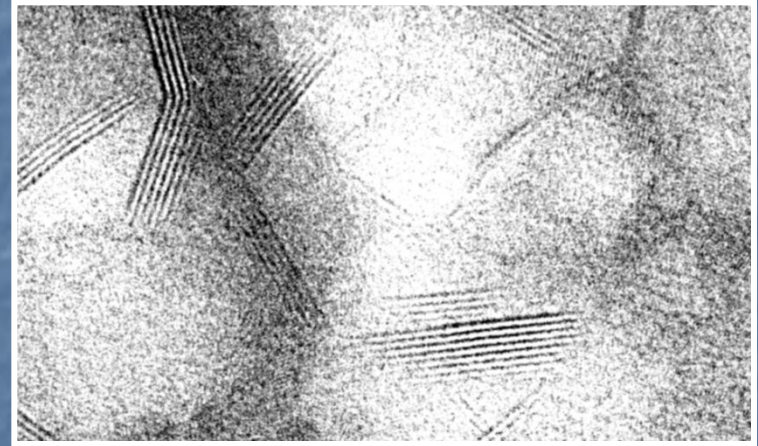
# Гидратация $C_3S$

## Структура геля ГСК

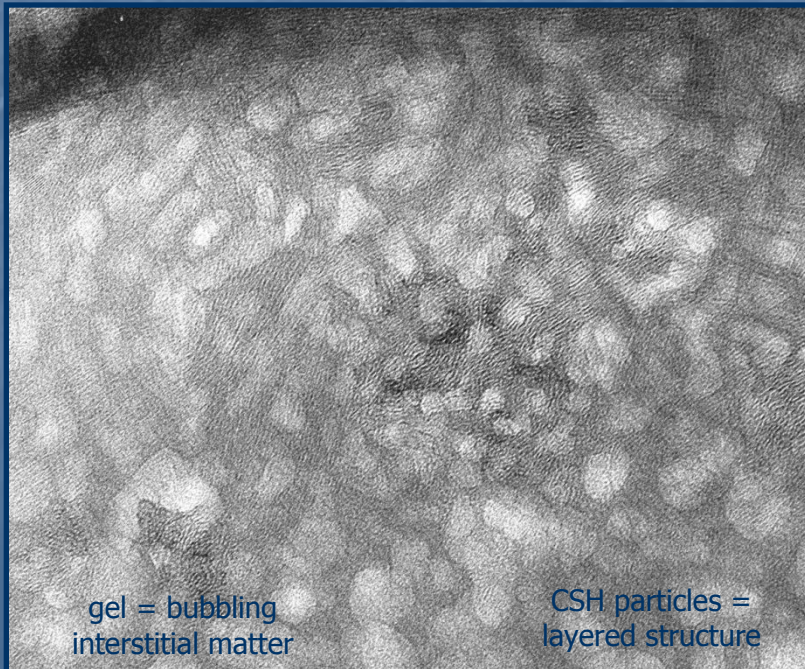


800 nm x 800 nm

АСМ

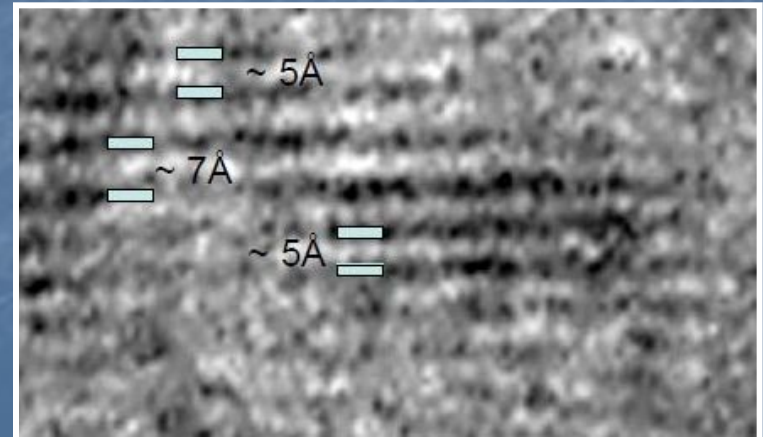


HRTEM



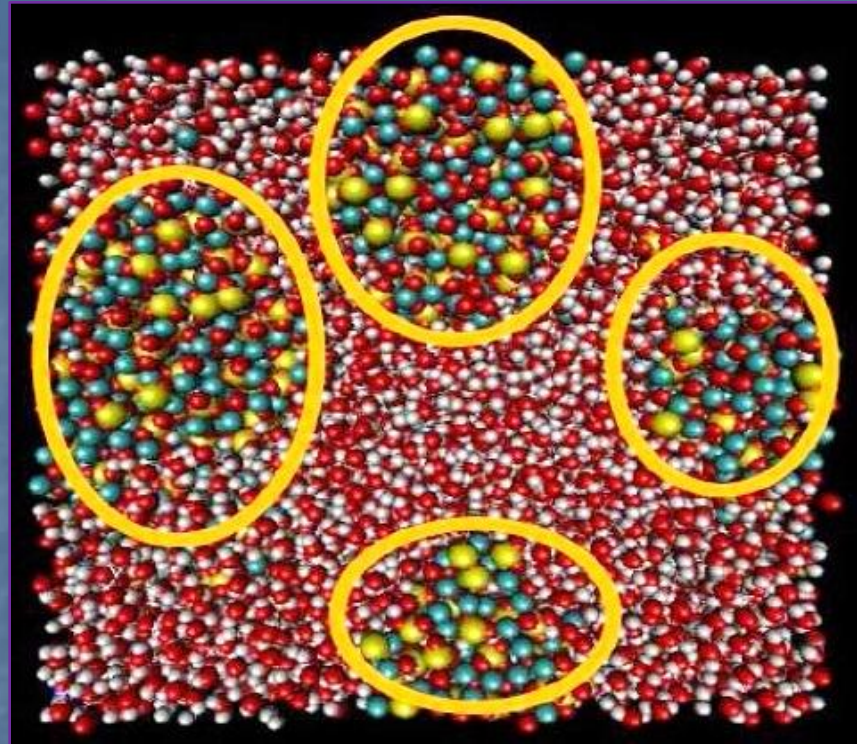
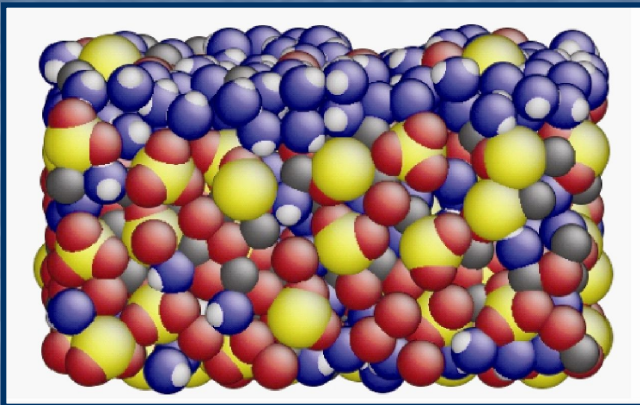
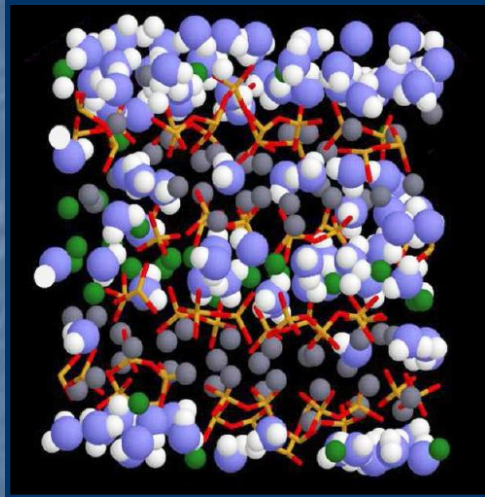
gel = bubbling  
interstitial matter

CSH particles =  
layered structure



# Гидратация $C_3S$

- Структура геля ГСК

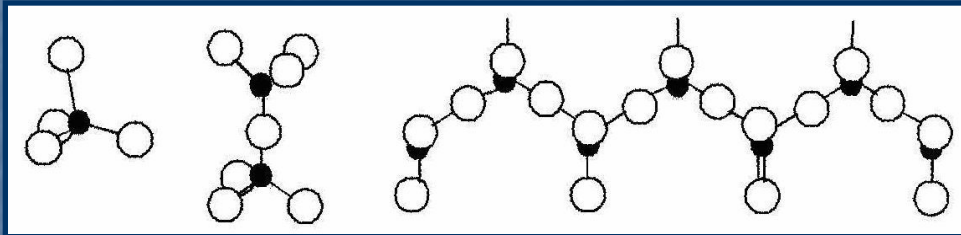


В малых объемах структура геля ГСК приближается к искаженной кристаллической или стеклообразной, на более дальних расстояниях она аморфна и включает пустоты, в которые могут обратимо входить молекулы

ВОДЫ

# Гидратация $C_3S$

Хорошо закристаллизованные ГСК – образуются в гидротермальных условиях, различаются составом, структурой кремнекислородного аниона, формой и размером кристаллов):



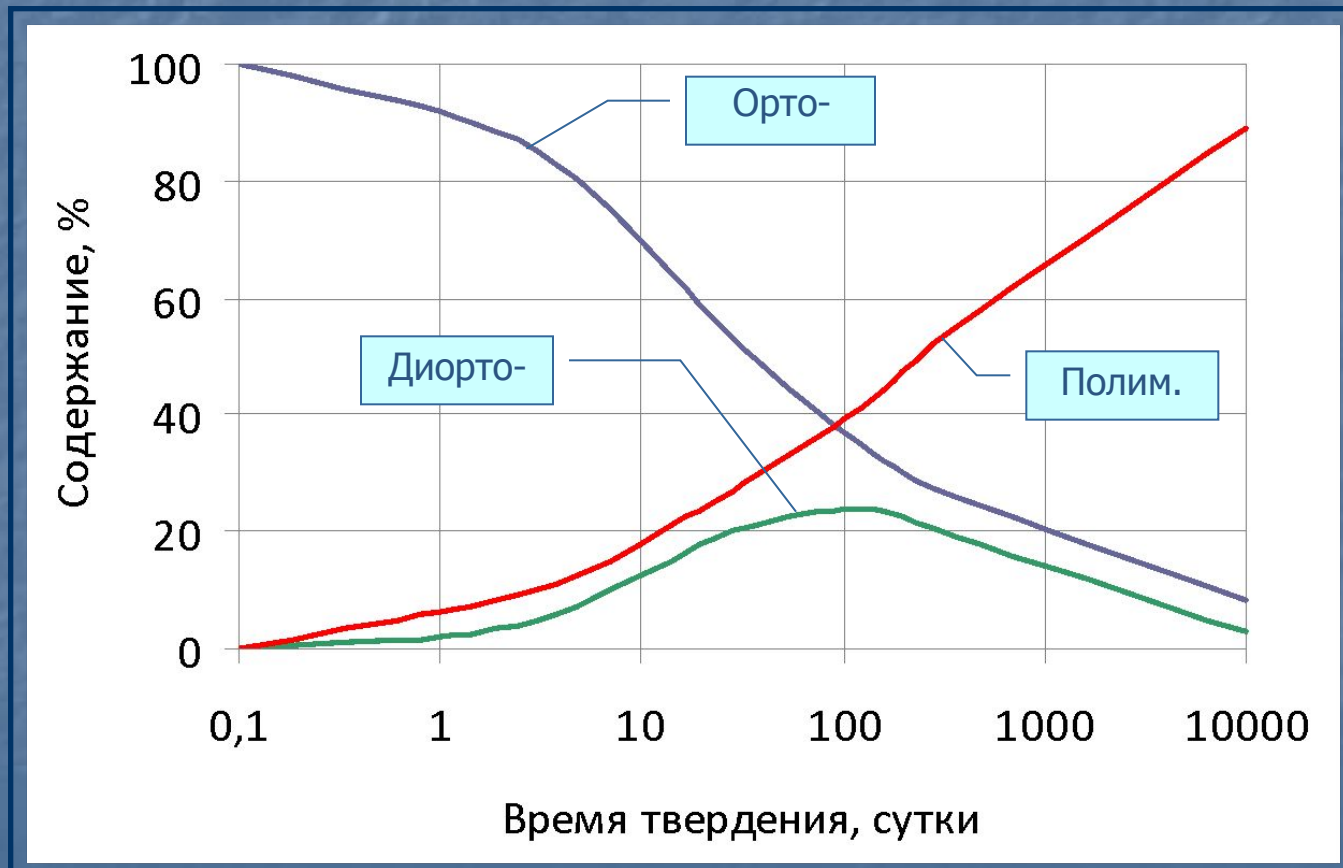
Структура кремнекислородного аниона

- Ортосиликаты: афвиллит  $C_3S_2H_3$ , хондродит – кристаллизуются в виде слоистых пластинок, кристаллов неопределенной формы
- Диортосиликаты: гидрат трехкальциевого силиката – кристаллизуются в виде призм, волокон;
- Полимерные: тоберморит  $C_5S_6H_{5,5}$ , ксонотлит  $C_6S_6H$ , фошагит  $C_4S_3H$ , гиллебрандит  $C_2SH_2$  трукотит  $C_6S_{10}H_3$ , гиролит  $C_2S_3H_2$ , некоит  $C_3S_6H_5$  и окенит  $C_3S_6H_6$  – кристаллизуются в виде мелких чешуек, волокон, слоистых пластинок,;



# Гидратация $C_3S$

Изменение степени полимеризации кремнекислородного аниона в процессе твердения  $C_3S$



# Гидратация $C_2S$

- $2CaO \cdot SiO_2 + xH_2O \rightarrow (1,6 - 1,9)CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O + (0,1 - 0,4)Ca(OH)_2$
- Структура и морфология ГСК – аналогично  $C_3S$
- Степень гидратации  $C_2S$ :
  - 1 сутки – 5 – 10 %;
  - 28 суток – 30 – 50 %
- $S_{уд.}$  кристаллов ГСК – 200 – 250 м<sup>2</sup>/г

# Гидратация C<sub>3</sub>A

## В отсутствие CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 22\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{OH})_3$  (C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>)
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}(\text{OH})_3$  (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>)
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$  (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>)
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CAH<sub>10</sub>)
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>)

## В присутствии CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

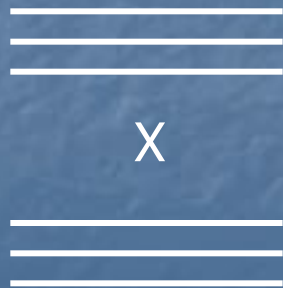
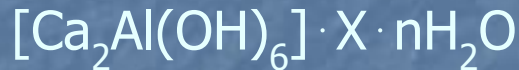
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow$   
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$   
  
(C<sub>3</sub>AC<sup>^</sup><sub>3</sub>H<sub>32</sub>) ТГСАК
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$   
  
(C<sub>3</sub>AC<sup>^</sup><sub>1</sub>H<sub>18</sub>) МГСАК

# Гидратация $C_3A$

## Структура и морфология ГАК

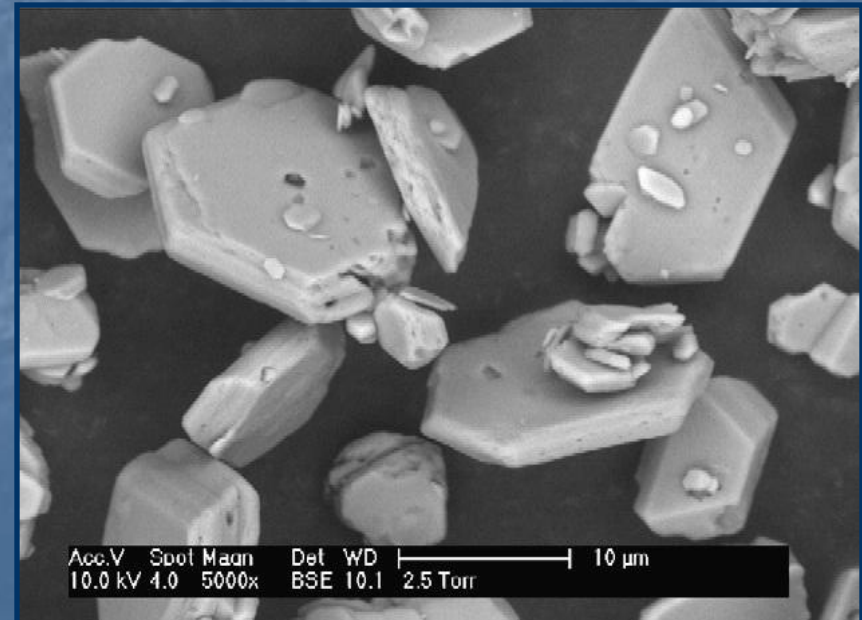
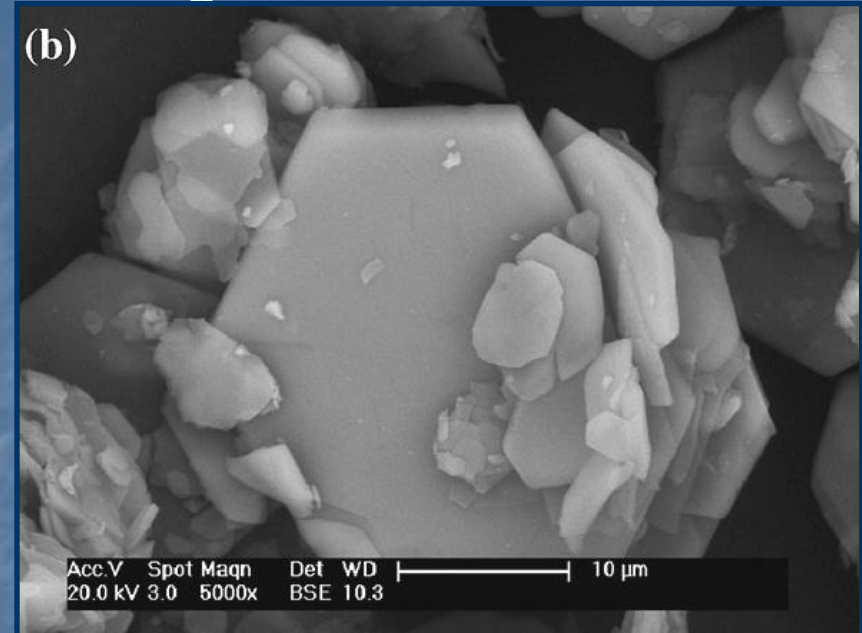
- $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$
  - $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$
  - $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$
  - $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$
  - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O$
- }  $AF_m$ -фаза

## Общая формула:



X –  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  
 $Al(OH)_4^-$ ,  $Al(OH)_6^{3-}$ ,  
 $Cl^-$  и др.

Размер кристаллов ГАК –20 – 30 мкм;

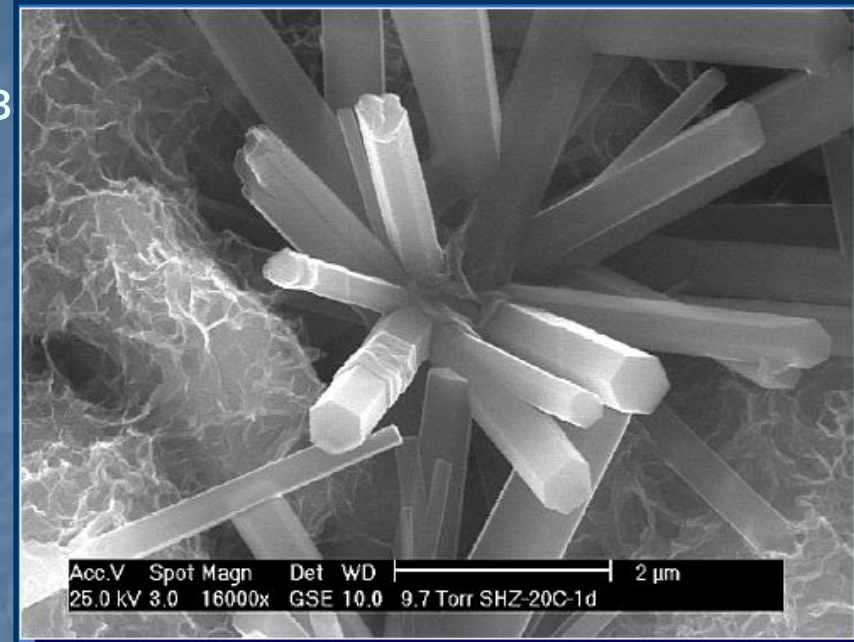
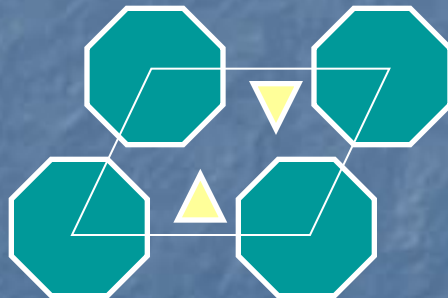
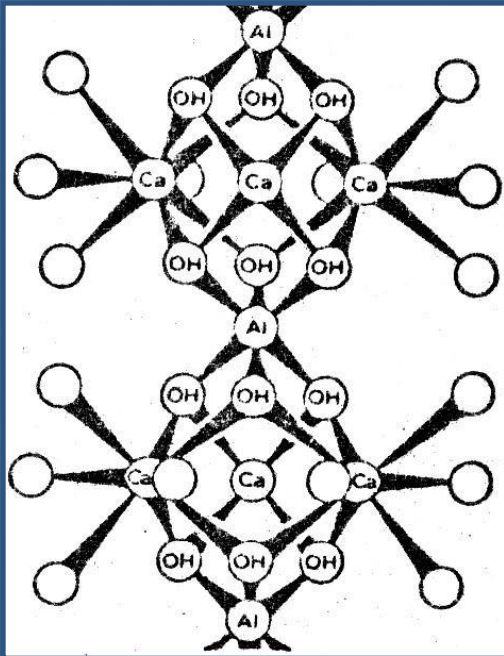
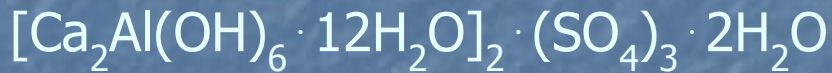


# Гидратация $C_3A$

## Структура и морфология ГАК

- $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  –  $AF_t$ -фаз

## Общая формула:

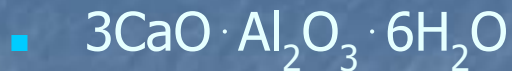


Размер кристаллов этtringита –  
– 20 – 50 мкм;

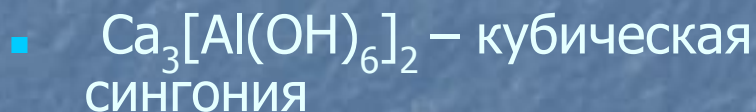
▲ –  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  
 $Al(OH)_4^-$ ,  $Al(OH)_6^{3-}$ ,  
 $Cl^-$  и др.

# Гидратация C<sub>3</sub>A

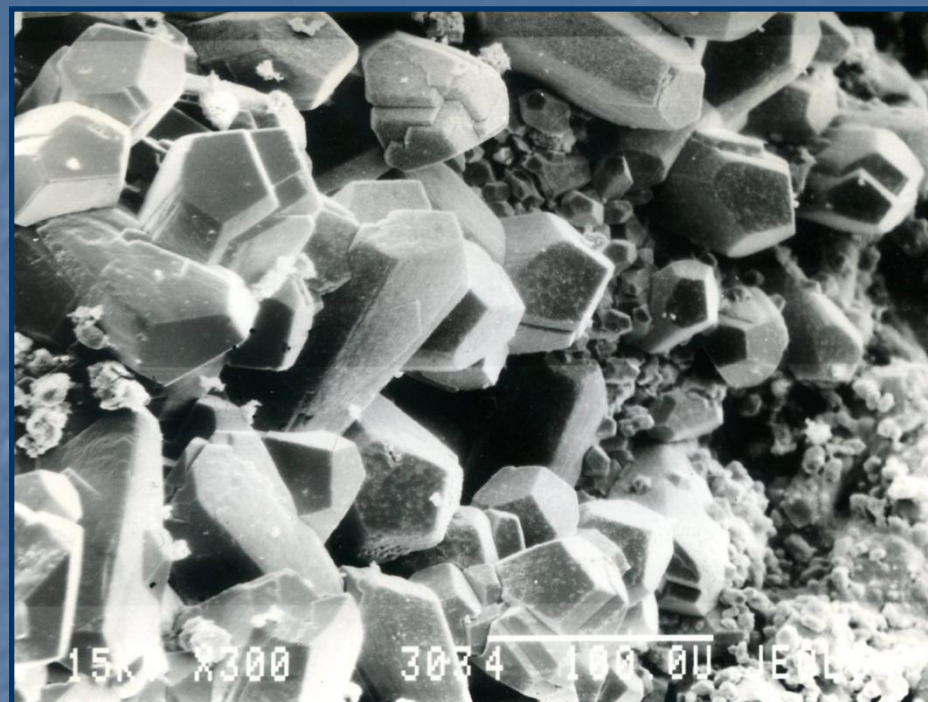
## Структура и морфология ГАК



## Общая формула:



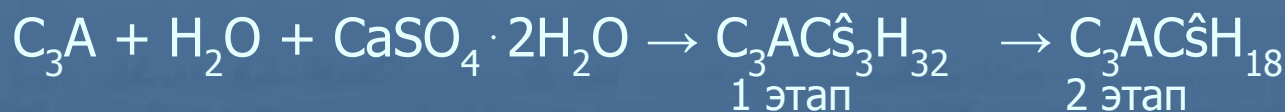
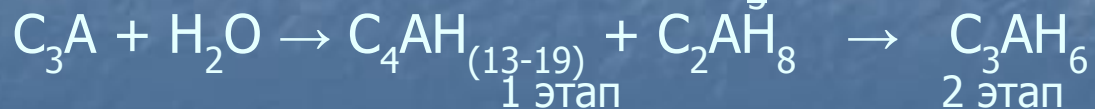
## В цементе образуют гидрогранаты:



Размер кристаллов гидрограната –  
– до 20 – 60 мкм

## Последовательность образования ГАК

при гидратации C<sub>3</sub>A:



Степень гидратации C<sub>3</sub>A:

1 сутки – 30 – 50 %;

28 суток – 80 – 90 %

# Гидратация С<sub>3</sub>А

## Дополнительные реакции:

### В присутствии СаСО<sub>3</sub>

- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCO}_3 + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$   
(СОМН.)

### В присутствии СаСО<sub>3</sub> и Са(ОН)<sub>2</sub>:

- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{CaCO}_3 + 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow$   
 $\rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

### В присутствии СаСl<sub>2</sub>:

- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$   
(СОМН.)

# Гидратация $C_4AF$

## Непрерывные твердые растворы гидроалюмоферритов кальция:

- $4CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot (13-19)H_2O$
- $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 6H_2O$
- $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O$
- $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 3CaSO_3 \cdot 32H_2O$
- $3CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$

## Гидроферритные фазы:

- $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$
- $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$
- $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O$
- $Fe(OH)_3$

## Степень гидратации $C_4AF$ :

1 сутки – 35 – 50 %;  
28 суток – 85 – 95 %



# Гидратация вторичных фаз

## CaO<sub>св.</sub>

- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  – портландит

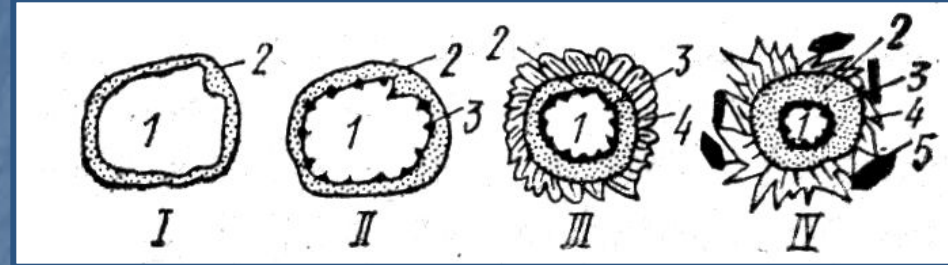
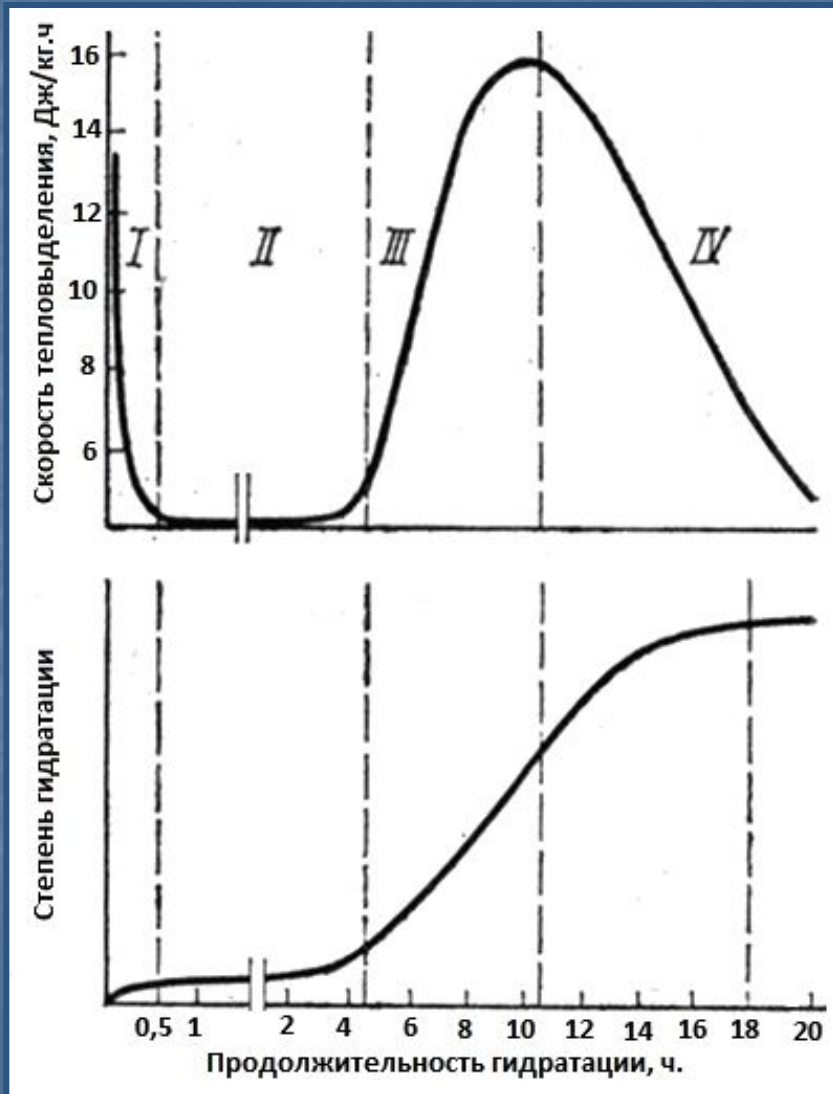
## MgO

- $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$  – брусит

## $\text{K}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- $\text{K}_2\text{Ca(SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – сингенит

# Кинетика гидратации $C_3S$



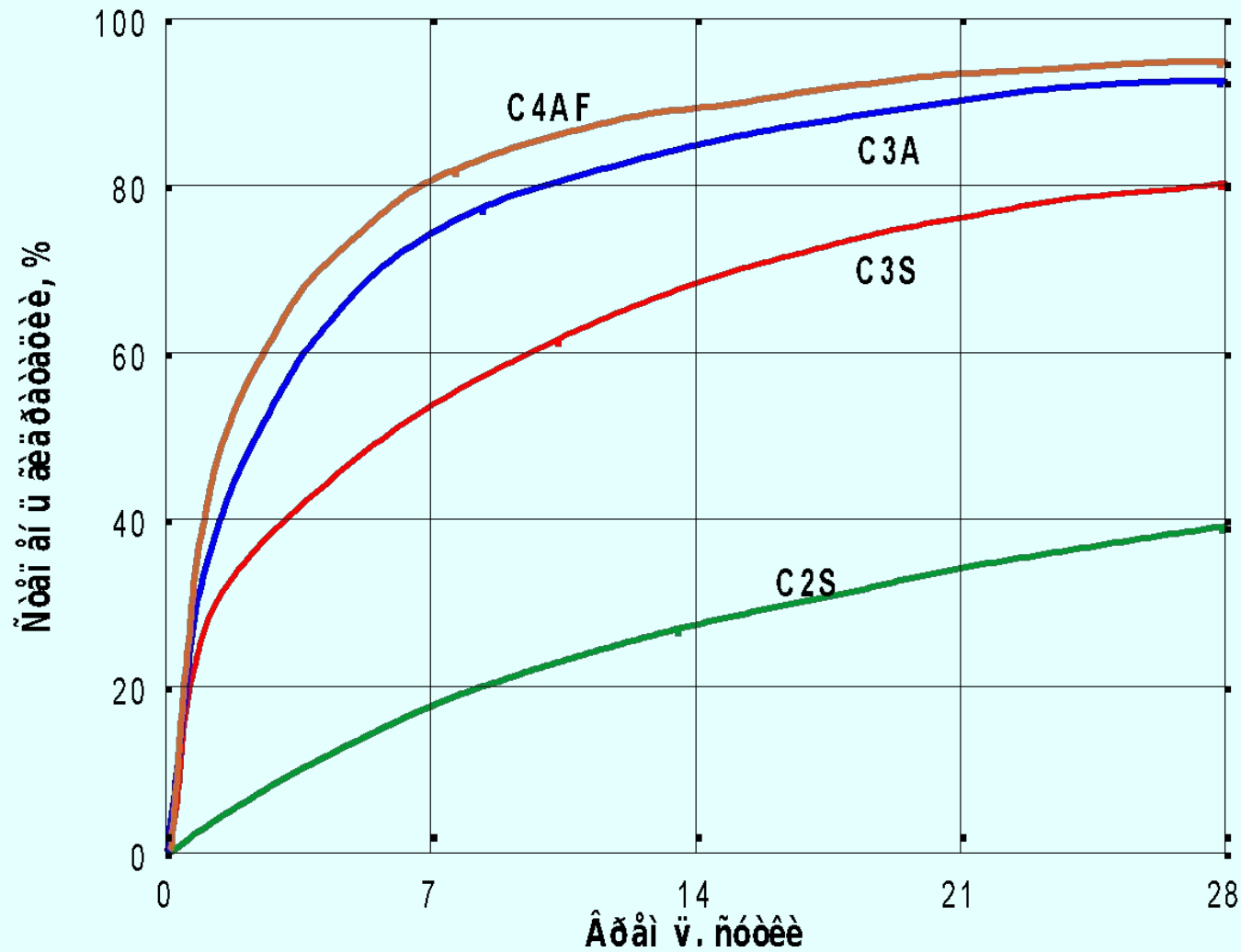
I – начальная быстрая реакция;

II – индукционный период;

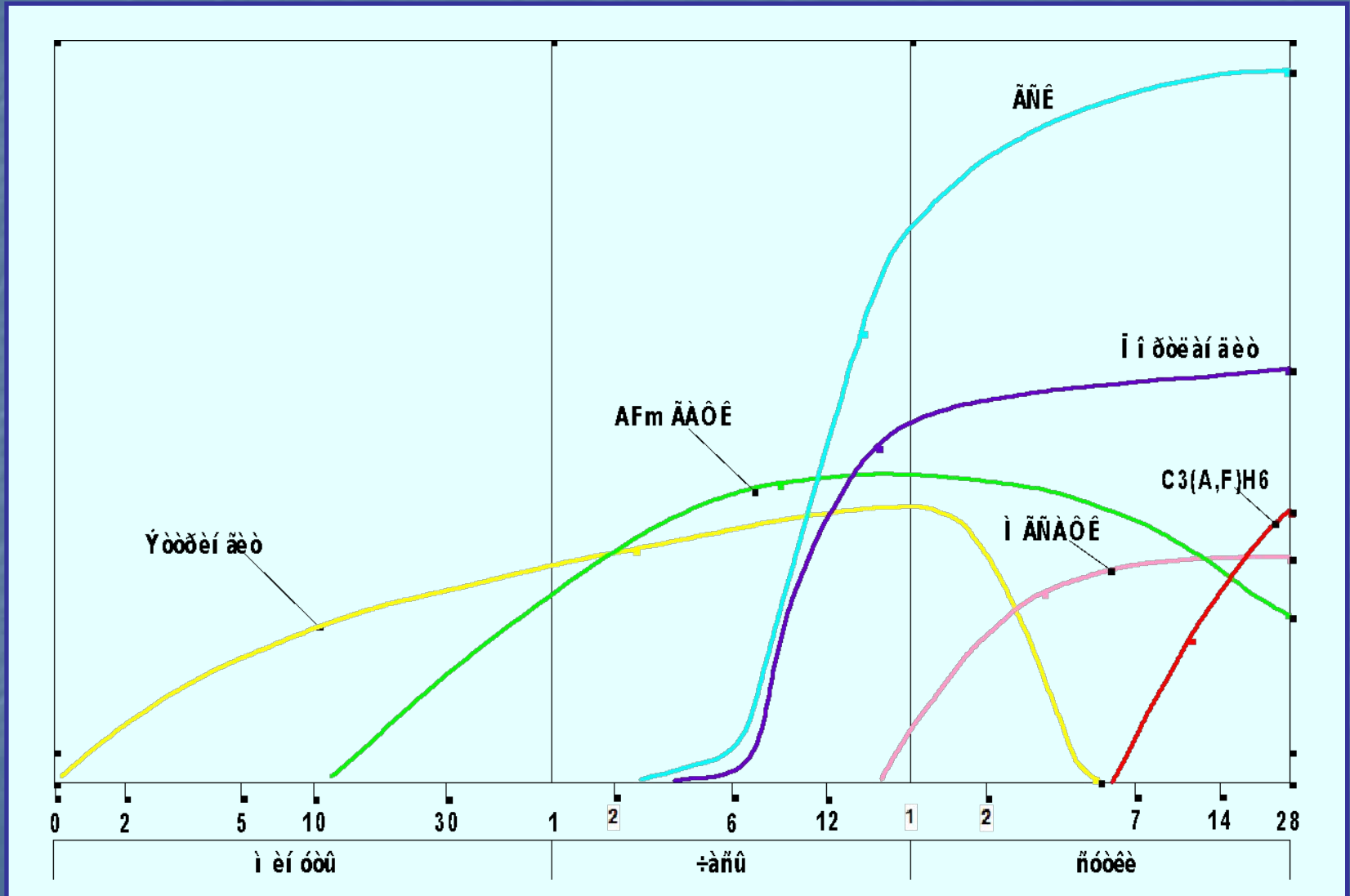
III – период повторного ускорения реакции;

IV – период постепенного замедления реакции.

# Скорость гидратации клинкерных минералов



# Последовательность фазообразования при гидратации портландцемента



# Видеофильмы процессов гидратации минералов портландцементного клинкера

# Гидратация $C_3S$

## Обратить внимание:

- Гидросиликаты кальция образуются в виде тонкозернистой массы вблизи исходных частиц  $C_3S$
- Портландит ( $Ca(OH)_2$ ) кристаллизуется из раствора с образованием крупных табличатых или гексагональных кристаллов
- С течением времени происходит перекристаллизация ГСК с повышением их основности и растворением образовавшихся ранее кристаллов  $Ca(OH)_2$



# Гидратация $C_3A$ в отсутствие гипса

## Обратить внимание:

- Первичные гексагональные частицы гидроалюминатов образуются на поверхности частиц  $C_3A$  (в случае крупных частиц  $C_3A$  – более 50 – 60 мкм) или в объеме раствора (в случае мелких частиц  $C_3A$ );
- Первичные гексагональные частицы гидроалюминатов кальция представляют собой твердый раствор  $C_4AH_{13-19}$  и  $C_2AH_8$
- С течением времени гексагональные гидроалюминаты кальция переходят в кубический гидроалюминат кальция  $C_3AH_6$ . При повышении температуры скорость процесса перехода увеличивается









